



Techniques Chromatographiques

Partie 2 – La chromatographie en phase gazeuse

Arthur Hourugou – hourugou@unistra.fr

1



Les lectures impératives

- ✕ Bourderioux A., Bourjot M., Lordel S., Valois L., *Mémo Visuel de Chimie Analytique*, Tout en fiches, Dunod 2020.
- ✕ Bonnamour I., Filhol J.S., Lemoigno F., Pérol N., Winum J.Y. *Mémo Visuel de Chimie Générale*, Tout en fiches, 2^{ème} édition, Dunod 2022.
- ✕ Rouessac F., Rouessac A. *Analyse Chimique Méthodes et techniques instrumentale*, 9^{ème} édition, Dunod, Paris, 2019.
- ✕ Arnaud P., *Les cours de Paul Arnaud Chimie Générale*, 8^{ème} édition, Dunod, Paris, 2016.

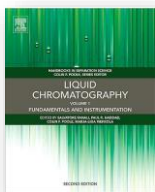


2



Les lectures pour aller plus loin

- ✕ Poole C., Fanali S., et al *Liquid Chromatography : Fundamentals and Instrumentation*, 2nd Edition, Elsevier, Juillet 2017.
- ✕ Vogel A., Mendham J., Denney R. C., Barnes J. D., *Analyse Chimique Quantitative De Vogel*, 6^{ème} édition, De Boeck, 2006.
- ✕ Caude M. Jardy A. *Chromatographie en phase liquide Théorie et méthode de séparation* PE 1 455, Technique de l'ingénieur, 1994
- ✕ Arpino P. *Chromatographie en phase Gazeuse* P 1 485, Technique de l'ingénieur, 1996
- ✕ *Analytical Sciences Synthesis & Purification – Consommables Reagents & Instruments*, Interchim 2024 - 2025



3



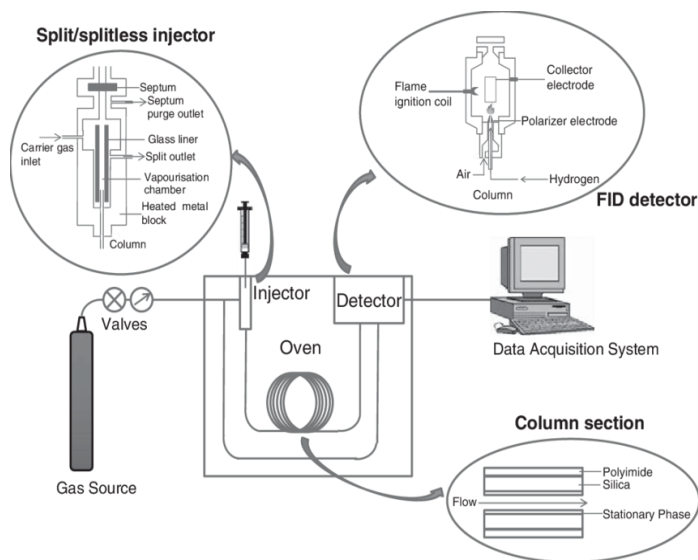
Le programme

- ✕ **Principe général**
- ✕ **Injecteur**
 - Rôle / Constitution
 - Split / Splitless
 - Volume d'injection
- ✕ **Gaz Vecteur**
 - Viscosité
 - Régulation de pression
 - Vitesse optimale / équation de Van Deemter
- ✕ **Colonne**
 - Gaz vecteur/colonne/four
- ✕ **Détecteur**
 - FID
 - Autres détecteurs non structuraux



4

CPG – Principe général



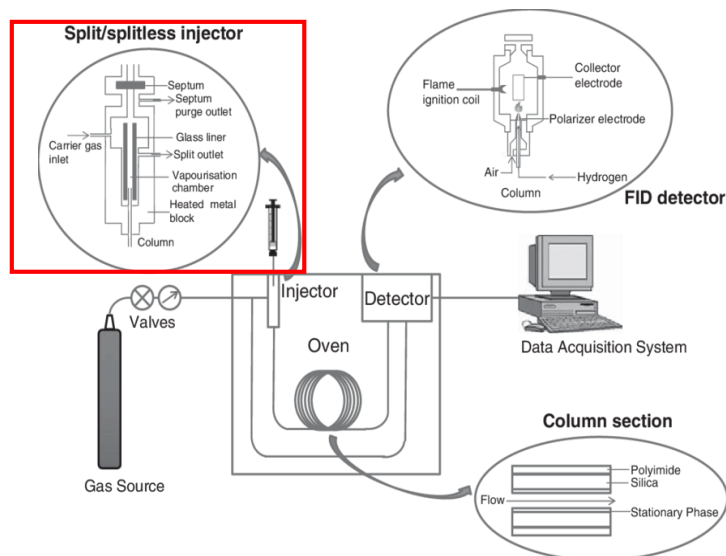
5

CPG – Principe général

- ✗ La CPG ou GC = séparation de **composés à l'état gazeux**.
 - Les molécules avec un **faible poids moléculaire** ($< 500 \text{ g.mol}^{-1}$)
 - Les molécules avec une **faible température d'ébullition** ($< 300^\circ\text{C}$).
 - Molécules **non thermosensibles** auquel cas elles risquent d'être détruites lors de la vaporisation.
- ✗ La phase mobile est un **gaz vecteur inerte** = $\text{He} - \text{H}_2 - \text{N}_2$
- ✗ Il existera un seul type d'interaction : **soluté – phase stationnaire**
- ✗ Trois éléments instrumentaux essentiels à étudier :
 - **Injecteur**
 - **Four + Colonne**
 - **Détecteur**

6

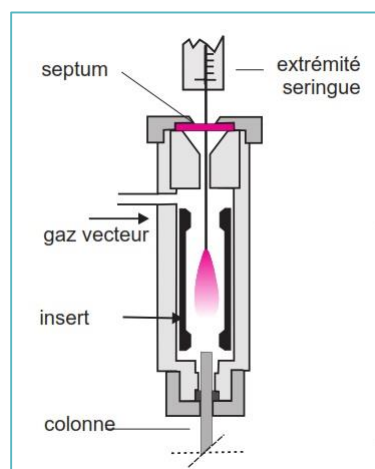
CPG – Principe général



7

L'injecteur

- ✗ L'injecteur permet aux composés de se **vaporiser**.
→ Température > 300°C
- ✗ **Septum** : étanchéité de l'injecteur avec l'extérieur
- ✗ **Liner ou Insert** : guide/confinement lors du changement d'état de l'échantillon
- ✗ Régulation en pression du débit dans la colonne (souvent en psi)
- ✗ Il existe différentes méthodes d'injection :
 - **Split/Splitless** ou SSL = la base
 - PTV (Program Temperature Vaporisation)
 - COC (Cold on Column)
 - LVI (Large Volume Injection)
 - ...

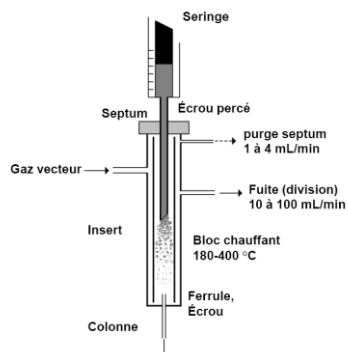


8

L'injecteur

✗ Fonctionnement de l'injection split / splitless

- Entrée gaz vecteur
- Sortie colonne
- Sortie vanne de split
- Sortie vanne de purge



9

L'injecteur

- ✗ Dans le liner vaporisation de l'échantillon.
- ✗ Le volume d'expansion du liquide est limitant = phénomène de **back flash**

1 μL de liquide100-1000 μL de gaz

10



L'injecteur

- ✗ Estimation rapide du volume occupé par l'échantillon après vaporisation (supposons le gaz comme parfait) :

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P}$$

- ✗ Avec :

→ R : Constante des Gaz Parfait

→ T : Température de l'injecteur (en K)

→ P : Pression totale dans l'injecteur = $P_{\text{relative}} + P_{\text{atm}}$ (en Pa)

→ n : Nombre de mole de gaz (en mol)

- ✗ Connaissant le volume de liquide injecté (majoritairement du solvant) on retrouve le nombre de mole injecté :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{V_{\text{inj}} \times d_{\text{solvant}}}{M}$$

- ✗ D'où le volume de gaz formé dans l'injecteur :

$$V_{\text{gaz}} = \frac{V_{\text{injection}} \times d_{\text{solvant}}}{M} \cdot \frac{RT_{\text{injecteur}}}{P_{\text{injecteur}}}$$

11



L'injecteur

✗ Exemple

Echantillon :

$V_{\text{inj}} : 2 \mu\text{L}$

Solvant EtOH ($d = 0,789$)

$T_{\text{inj}} = 350^\circ\text{C}$

$P_{\text{relative}} = \Delta p = 20 \text{ psi}$ (1 psi = 6895 Pa)

Liner : Marque : Agilent

Length : 78,5 mm

Inner Diameter : 4 mm

Liner geometry : Straight

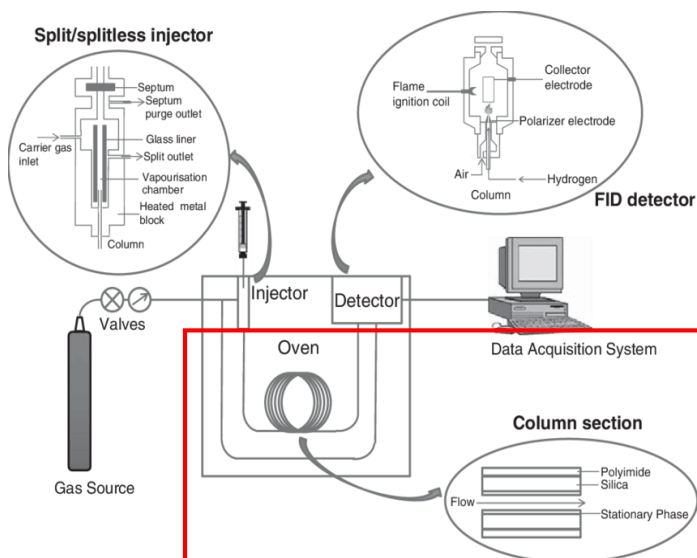


- ✗ Calculateur de volume d'expansion de gaz

Table: Volumes de vapeur des solvants courants.				
Solvant	Bp [°C]	MG [g/mol]	d (20 °C) [g/mL]	μL vapeur par 1 μL solvant à $T_i = 200^\circ\text{C}$ et $P_i = 100 \text{ kPa}$
Dichlorométhane	40	84,9	1,336	307
Acétone	56	58,1	0,791	265
Méthanol	65	32,0	0,793	483
n-Hexane	69	86,2	0,660	149
Éthylacétate	77	88,1	0,901	199
Éthanol	78	46,1	0,789	334
Toluène	111	92,1	0,867	184
Eau	100	18,0	0,998	1081

12

CPG – Principe général

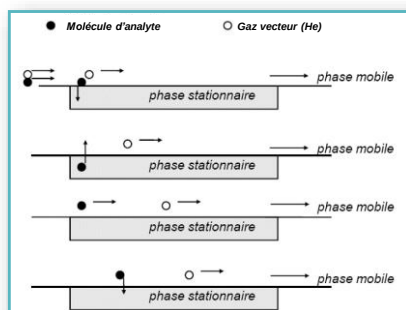


13

Gaz vecteur

Le gaz vecteur

- ✗ En CPG la phase mobile ou **gaz vecteur** est **inerte** : $\text{He} - \text{H}_2 - \text{N}_2$
- ✗ Rôle : **transport** dans le système. Il n'y a pas d'interaction entre les composés et le gaz vecteur par conséquent :
 - Pas d'effet sur le coefficient de partage K_{partage}
 - Pas d'effet sur le coefficient de rétention k
 - Pas d'effet sur la sélectivité α



14

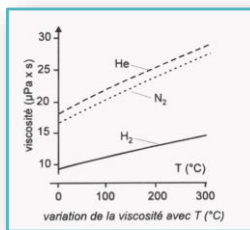


Le gaz vecteur

✗ La **viscosité** du gaz vecteur est le seul paramètre qui peut avoir une conséquence sur l'efficacité de la colonne :

- Grande viscosité = phénomène de diffusion plus grand
- Coefficient de diffusion plus grand = élargissement des pics
- Elargissement des pics = diminution du nombre de plateau (N)

	100 °C	200 °C	300 °C
Hydrogène H ₂	103	121	138
Hélium Hé	229	270	307
Azote N ₂	208	246	280



15



Le gaz vecteur

✗ La **vitesse du gaz** vecteur dans la colonne est régulée par différence de pression (Δp) entre l'entrée et la sortie de la colonne :

$$\Delta p = p_i - p_0 = \frac{\eta \cdot L}{B_0} \cdot \bar{u} \quad \xrightarrow{\text{Colonne capillaire : } B_0 \cong \frac{d_c^2}{32}} \quad \Delta p = \frac{32 \cdot \eta \cdot L}{d_c^2} \cdot \bar{u}$$

- Δp : Différence de pression entre l'entrée et la sortie de la colonne ($\mu\text{bar} = \text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$)
- p_i : Pression à l'entrée de la colonne
- p_0 : Pression à la sortie de la colonne
- η : viscosité du gaz (Pa.s) avec $1 \text{ Pa.s} = 10 \text{ Poise} = \text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- L : Longueur de colonne (cm)
- $\bar{u}$: vitesse linéaire ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
- B_0 : Perméabilité spécifique (cm^2)

✗ Dans le cas d'une colonne remplie la perméabilité spécifique B_0 s'exprime : $B_0 \cong \frac{d_p^2}{10^3}$

- d_p : Diamètre des particules dans la colonne

16

Le gaz vecteur

✗ **Vitesse linéaire optimum** : Equation de **Van Deemter** ou équation de **Golay** dans le cas de colonne capillaire :

Van Deemter (colonne remplie) :

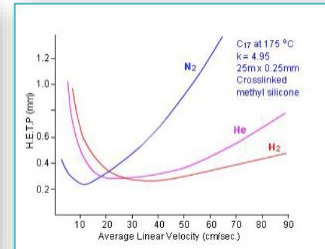
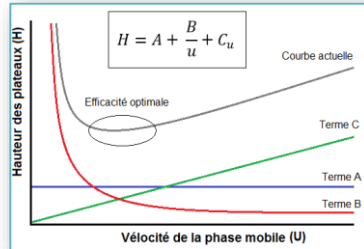
H : Hauteur d'un plateau théorique

A : Terme de diffusion turbulente (passage entre les grains)

B : Terme de diffusion longitudinal (diffusion dans la colonne)

C : Terme de résistance au transfert de masse

u : vitesse de la phase mobile



Exemple : On souhaite avoir une vitesse du gaz vecteur d'environ 35 cm.s⁻¹

La colonne capillaire mesure 25 m

La colonne capillaire a un diamètre de 0,32 mm

Le gaz vecteur est de l'Hélium

Le four est réglé en isotherme à 100°C

$$\Delta p = \frac{32 \cdot \eta \cdot L}{d_c^2} \cdot \bar{u}$$

18

✗ Application numérique en cm :

$$\Delta p = \frac{32 \cdot \eta \cdot L}{d_c^2} \cdot \bar{u} = \frac{32 \cdot 229 \cdot 10^{-6} \cdot 2500}{0,032^2} \cdot 35 = 626206 \mu\text{Bar} = 0,63 \text{ Bar}$$

→ Δp : Différence de pression entre l'entrée et la sortie de la colonne (g.cm⁻¹.s⁻² ≡ μbar)

→ η : viscosité du gaz en Poise (229.10⁻⁶ g.cm⁻¹.s⁻¹)

→ L : Longueur de colonne (2500 cm)

→ $\bar{u}$: vitesse linéaire (35 cm.s⁻¹)

→ d_c : diamètre de la colonne (0,032 cm)

✗ Application numérique en m :

$$\Delta p = \frac{32 \cdot \eta \cdot L}{d_c^2} \cdot \bar{u} = \frac{32 \cdot 22,9 \cdot 10^{-6} \cdot 25}{(0,32 \cdot 10^{-3})^2} \cdot 0,35 = 6267 \text{ Pa} = 0,63 \text{ Bar}$$

→ Δp : Différence de pression entre l'entrée et la sortie de la colonne (Pa)

→ L : Longueur de colonne (25 m)

→ $\bar{u}$: vitesse linéaire (0,35 m.s⁻¹)

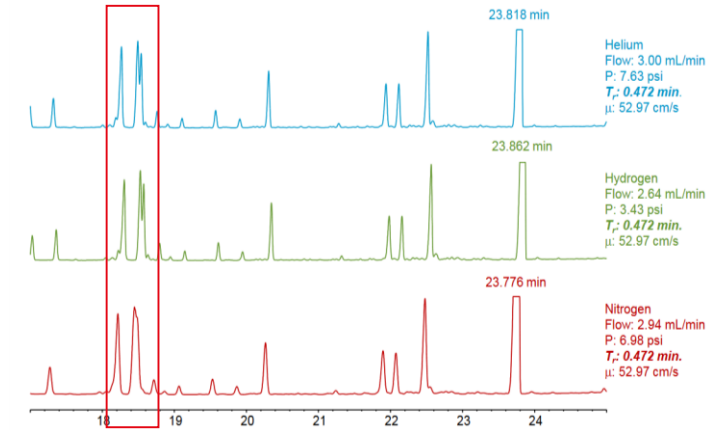
→ d_c : diamètre de la colonne (0,32.10⁻³ m)

→ η : viscosité du gaz en Poise (229.10⁻⁶ Poise = 22,9.10⁻⁶ Pa.s ou Poiseuille)

19

Le gaz vecteur

- ✗ Comparaison à vitesse constante de la qualité de séparation en fonction du type de gaz vecteur :

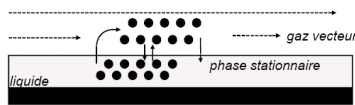


20

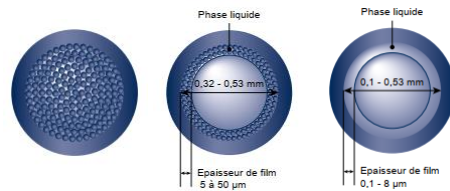
Colonne : Caractéristiques physiques

La colonne

- ✗ Le **gaz vecteur** n'ayant qu'un rôle de **transport** dans le système la **séparation** se fait grâce à la **phase stationnaire**.
- ✗ Le coefficient de partage se définit alors :



$$K_{\text{partage}} = \frac{m_{\text{stationnaire}}}{m_{\text{gaz vecteur}}}$$



- ✗ Il existe trois types de colonnes qui devront correspondre au type d'injection choisi :
 - Les colonnes remplies (SCOT)
 - Les colonnes macrobores (PLOT) en verre ou en silice fondue diamètre interne d'environ 0,32 à 0,53 mm.
 - Les colonnes capillaires (WCOT) en silice diamètre interne d'environ de 0,1 à 0,53 mm.
- ✗ Les colonnes macrobores et capillaires ont une **phase stationnaire sous forme de film "liquide"**.

21

Colonne : caractéristiques physiques

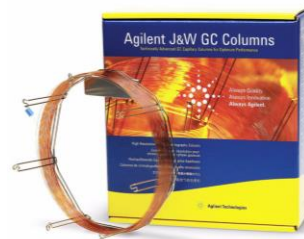
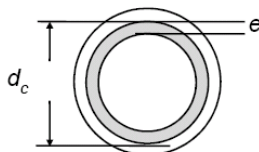
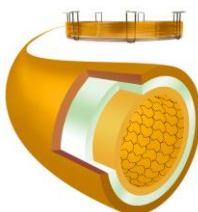
La colonne

✗ La colonne est définie par trois grandeurs caractéristiques :

- La **longueur** (L)
- Le **diamètre intérieur** (d_c)
- L'**épaisseur du film** de phase stationnaire (e)

✗ Auxquelles on ajoute ses paramètres physico-chimique :

- La **polarité** de la phase stationnaire
- La **température minimum et maximum** d'utilisation



Capillary Tubing	Fused Silica
Film Thickness	0.25 µm
Format	7 inch
Inner Diameter (ID)	0.32 mm
Length	60 m
Phase	DB-5
Polarity	Low Polarity
Temperature Range	-60 °C-325/350 °C

23

Colonne : caractéristiques physiques

La colonne

✗ Le ratio du volume de phase mobile par rapport au volume de phase stationnaire s'appelle le rapport de phase : β

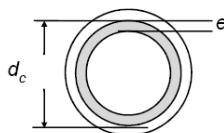
$$\beta = \frac{V_M}{V_S} = \frac{r_i}{2e} = \frac{d_c}{4e}$$

✗ Or : $k'_A = K_{partage} \frac{V_S}{V_M} = \frac{K_{partage}}{\beta}$

✗ Donc : $k'_A = \frac{4 \cdot e \cdot K_{partage}}{d_c}$

✗ Conclusion pour améliorer le facteur de rétention

- Augmentation de l'épaisseur de film
- Diminution du diamètre de la colonne



$$V_S = S_{int} \cdot e = (2\pi \cdot r_i \cdot L) \cdot e$$

$$V_M = \pi \cdot r_i^2 L = \pi \cdot \left(\frac{d_c}{2}\right)^2 L$$

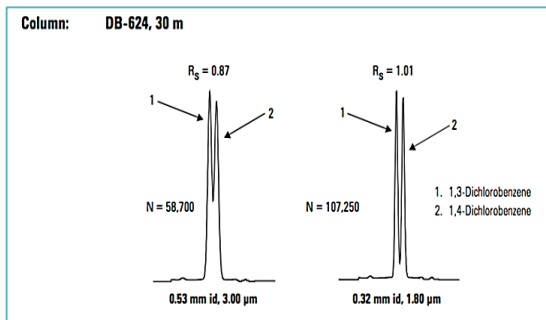
D'autre part : $k'_A = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{K_{partage}}{\beta}$

On remarque que le temps de rétention augmente si l'épaisseur du film augmente ou si le diamètre diminue

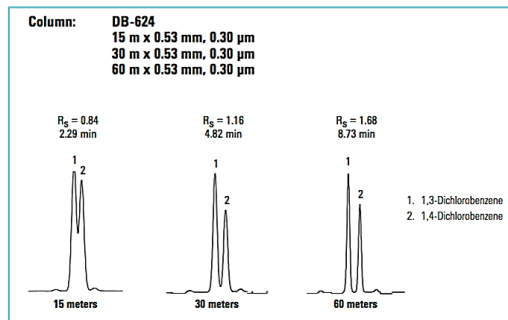
$$t_r = t_m \left(1 + \frac{K}{\beta}\right) = t_m \left(1 + \frac{4 \cdot e \cdot K_{partage}}{d_c}\right)$$

24

Colonne : caractéristiques physiques



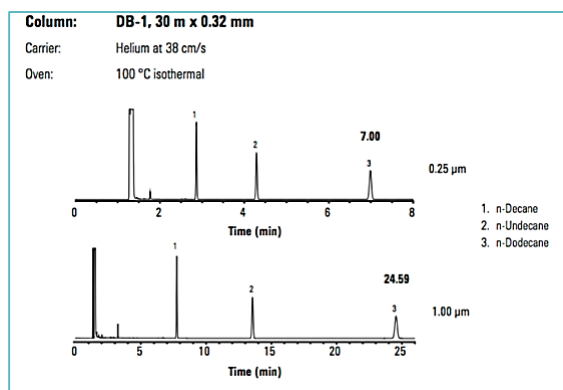
Impact du diamètre de la colonne



Impact de la longueur de la colonne

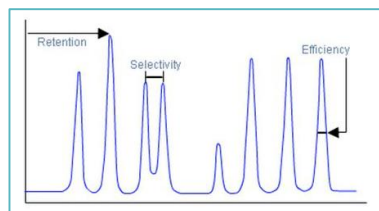
25

Colonne : caractéristiques physiques



Impact de l'épaisseur de la phase stationnaire.

Pour résumer :



$$R_s = \frac{1}{4} \cdot \sqrt{N} \left(\frac{k}{1+k} \right) \left(\frac{\alpha-1}{\alpha} \right)$$

Le terme d'efficacité dépend de la longueur et du diamètre de la colonne.

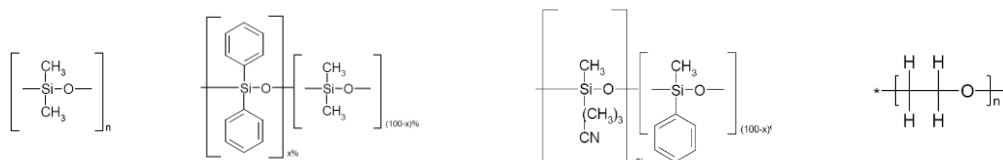
Le terme de rétention dépend du diamètre de la colonne et de l'épaisseur de film

Le terme de sélectivité dépend de la polarité de la colonne.

26

Colonne : polarité de la phase stationnaire

✕ Exemple de phases stationnaires couramment utilisées :



Apolaire

Polaire

DB1, OV-101
 $T_{max} = 350^{\circ}\text{C}$

Si x = 5%
DB-5, SE-54, OV-3,
SPB-5
 $T_{max} = 350^{\circ}\text{C}$

Si x = 50%
OV-17
 $T_{max} = 250^{\circ}\text{C}$

Si x = 50%
DB-225

Carbowax 20M, INNOWAX
 $T = 65 \text{ à } 250^{\circ}\text{C}$

✕ La température d'utilisation de la colonne dépend :

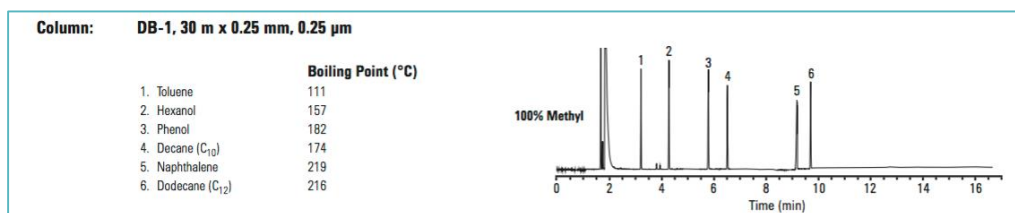
- Du greffage de la phase stationnaire
- Des propriétés physico chimique du polymère (T° de transition vitreuse par exemple)

29

Colonne : caractéristiques physiques

Critères de séparation

✕ Déviation de l'ordre des températures d'ébullition sur une colonne PDMS :



- Pas d'interaction dipôle/dipôle avec la phase stationnaire
- Pas d'interaction hydrogène avec la phase stationnaire

✕ Log de P :

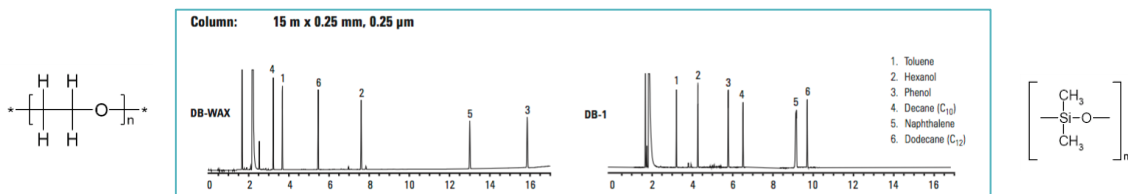
- Toluène : 2,73
- Hexanol : 2,03
- Phénol : 1,46
- Décane : 5,01
- Naphtalène : 3,30
- Dodécane : 6,10

30

Colonne : polarité de la phase stationnaire

Critères de séparation

✗ Colonne **polaire** VS **apolaire** :



✗ La comparaison entre les deux analyses permettent de montrer que :

→ L'**allongement** des temps de rétention de l'hexanol et du phénol sur la colonne polaire s'explique par une combinaison d'**interaction dipôle/dipôle** et de **liaison hydrogène**.

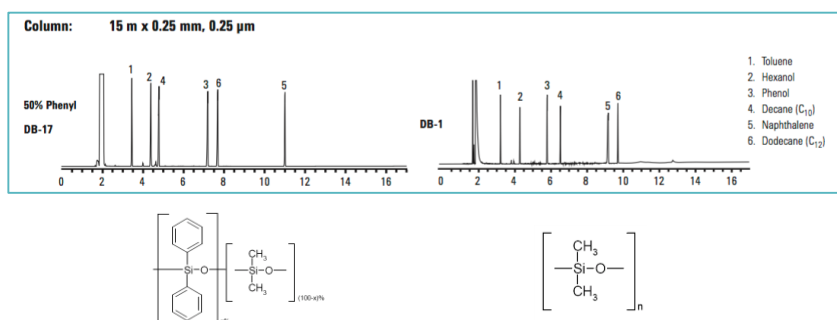
→ La **diminution** du **temps de rétention** du décane et du dodécane s'explique par la **très faible interaction** avec la phase stationnaire polaire.

31

Colonne : polarité de la phase stationnaire

Critères de séparation

✗ Colonne **PDMS avec 50% de phényle** vs **PDMS** :



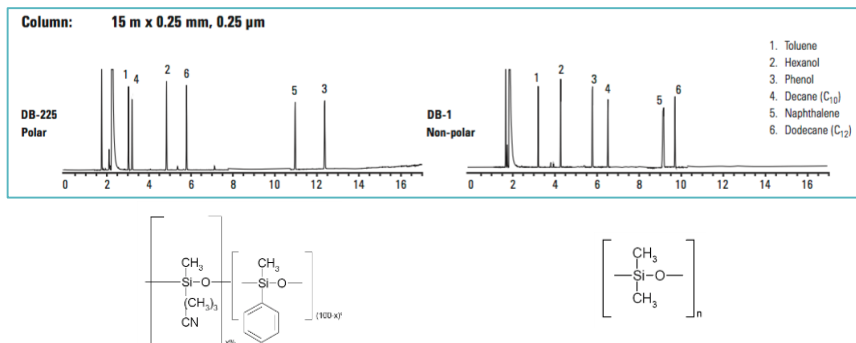
✗ La présence de **groupement aromatique** dans la phase stationnaire DB-17 entraîne l'augmentation du temps de rétention de tous les composés contenant des noyaux aromatiques.

32

Colonne : polarité de la phase stationnaire

Critères de séparation

✗ Colonne PDMS avec cyano-propyl vs PDMS :



✗ La présence de **groupement cyano-propyl** dans la phase stationnaire DB-225 entraîne l'**augmentation de la polarité** de la phase stationnaire. Conséquence, les composés contenant une fonction alcool vont voir leur temps de rétention augmenter.

33

Le four

✗ Les colonnes **sont placées dans des fours chauffés au 1/10^e de degrés.**

✗ La température du four peut :

→ Etre constante au cours du temps = **Isotherme**

→ Augmenter au cours du temps = **Gradient de température**

✗ Il n'est pas nécessaire que la température soit supérieure à la température d'ébullition des composés analysés !

✗ Le développement de méthode consiste entre autre à trouver les bonnes conditions de température pour séparer les molécules.



34



Le four

✗ Impact de la **variation** de la **température** du four sur la séparation. De manière expérimentale il semble évident que si la température du four augmente "l'agitation" des molécules dans la colonne augmente et donc défavorise l'interaction avec la phase stationnaire **les temps de rétention changent** :

✗ Colonne PDMS : Modèle SE30 de la marque Agilent (15 m ; 250 µm ; 0,25 µm)

✗ Mélange :

→ Pentane $T_{eb} = 36^\circ\text{C}$

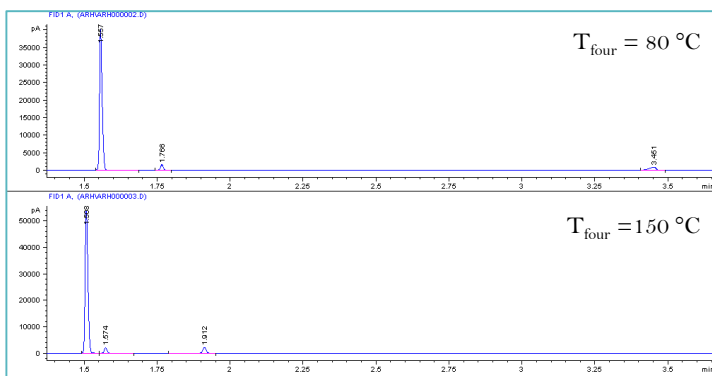
→ Heptane $T_{eb} = 98^\circ\text{C}$

→ Décane $T_{eb} = 174^\circ\text{C}$

✗ Température du four isotherme

→ 80°C

→ 150°C



35



Le four

✗ Démonstration de l'impact de la température sur les temps de rétention :

$$\ln(K_{\text{partage}}) = \frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}$$

✗ $\Delta_r G^\circ$ représente la différence d'énergie libre de dissolution du soluté entre la phase stationnaire et le gaz vecteur.

→ Plus $\Delta_r G^\circ$ est petit, plus la constante d'équilibre (K_{partage}) est grande, donc plus le produit est retenu sur la colonne.

✗ Sachant que $t'_r = t_m \left(1 + \frac{K}{\beta}\right)$

$$\ln(t'_r) = \frac{-\Delta_r G^\circ}{RT} - \ln(\beta) + \ln(t_m)$$

✗ Enfin en thermodynamique il a été vu que : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$

$$\ln(t'_r) = \frac{-\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \ln(\beta) + \ln(t_m)$$

$$\ln(t'_r) = \frac{A}{T} + B$$

36

$$\ln(t'_R) = \frac{A}{T} + B$$

✗ Avec A et B des constantes associées à une molécule et une colonne. (en considérant $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendante de la température)

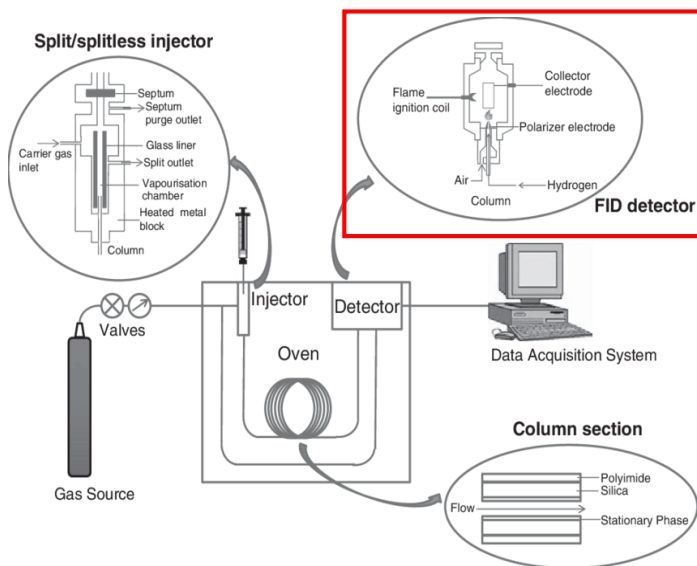
✗ En résumé

→ Si T augmente le t_r diminue à fortiori

→ Connaissant les coefficients A et B ainsi que la température d'analyse il est possible de déterminer le temps de rétention de la molécule sur la colonne à toute les températures.

37

CPG – Principe général

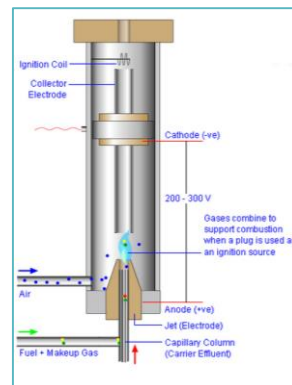


38



Le détecteur

- ✗ Le **FID** est probablement le détecteur le plus utilisé pour son excellent rapport qualité prix.
- ✗ Le fonctionnement : une flamme brûle les composés sortant de la colonne.
- ✗ Il faut impérativement
 - Un comburant : (O_2)
 - Un combustible : (H_2)
 - Une énergie d'activation : un filament (invisible)
- ✗ La combustion entraîne entre autre la formation d'ions qui sont collectés.
- ✗ La différence de potentiel est proportionnelle à la quantité d'ion donc à la quantité d'analyte.
- ✗ Avantage : détecteur **sensible** jusqu'à 10^{-13} g de molécule.
- ✗ Avantage : **quasiment universel** sur les composés organiques volatiles.
- ✗ Inconvénient de cette détection : **destruction de l'échantillon**.
- ✗ Inconvénient : la faible sensibilité aux molécules présentant un potentiel d'ionisation élevé
 - Ne "voit" pas l' H_2O , le CO_2 , le CO , le SO_2 ou les NO_x .

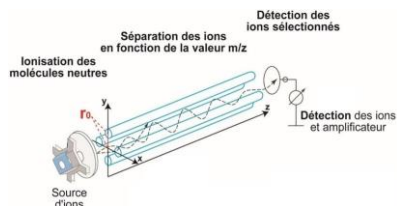


39



Le détecteur

- ✗ Il existe d'autre type de détecteur **non structuraux** :
 - Le catharomètre **TCD** le principe repose sur la mesure de la conductibilité thermique de mélanges gazeux.
 - Le détecteur thermo-ionique **NPD** est spécifique aux molécules contenant de l'azote ou du phosphore.
 - Le détecteur à capture d'électron **ECD** est spécifique aux espèces électronégatives notamment les composés halogénés.
 - Le détecteur à **photométrie de flamme** est spécifique aux espèces contenant du phosphore et du soufre.
 - ...
- ✗ Enfin il existe des **détecteurs structuraux** comme le détecteur **MS**.



40